

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ НА ПЛАТИНЕ

II. О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Одной из характерных особенностей электрохимии органических соединений является образование в процессе электролиза различных промежуточных продуктов, появление которых может оказывать существенное влияние на дальнейший ход реакции. Детальное исследование этих продуктов, помимо того что представляет и самостоятельный интерес, имеет большое значение для установления истинного механизма сложного процесса электроокисления или электровосстановления.

В настоящей статье приводятся некоторые данные по электроокислению ацетальдегида, как известно, являющегося одним из промежуточных продуктов при электролизе этилового спирта.

Экспериментальная часть

Электроокисление ацетальдегида проводилось в 1*N* H₂SO₄ при употреблении большого платинированного платинового электрода без перемешивания, а также на вращающемся платинированном диске *. Методика исследования описана в предыдущей статье [1]. На рис. 1 и 2 представлены поляризационные кривые окисления ацетальдегида, где по оси ординат отложено значение силы тока, а по оси абсцисс потенциал электрода о. в. э.

Из рассмотрения приведенных рисунков следует, что с увеличением потенциала сила тока, а следовательно, и скорость электроокисления возрастают, достигая максимального значения при потенциале 1,25 В, после чего имеет место спад силы поляризующего тока до некоторого минимального значения. Дальнейшее увеличение потенциала вновь приводит к возрастанию скорости процесса электроокисления. Такой ход поляризационных кривых может быть удовлетворительно объяснен на основе развиваемых нами представлений об электронно-радикальном механизме электроокисления.

Заметное электроокисление ацетальдегида начинается при потенциале 0,6 В, т. е. в условиях, когда на электроде отсутствует адсорбированный кислород. Это обстоятельство позволяет утверждать, что электроокисление ацетальдегида протекает по электронно-радикальному механизму. В пользу такого утверждения говорит и тот факт, что при введении ацетальдегида в ячейку, содержащую дегазированный платиновый электрод, потенциал смещается в катодную сторону (рис. 3). Действительно, из капиллярных кривых известно, что адсорбция молекул альдегида, как и адсорбция спирта, происходит положительным концом диполя к поверхности, что должно привести к смещению потенциала в положительную сторону. Кроме того, при адсорбции альдегида уменьшается емкость двойного электрического слоя, что должно сопровождаться сдвигом по-

* Большой электрод имел видимую поверхность в 20 см², а вращающийся диск — 0,2 см².

тенциала также в анодную сторону, так как поверхность заряжена положительно. Поскольку на опыте наблюдается резкое смещение потенциала в сторону отрицательных значений, то это приводит к выводу о наличии прямого перехода электронов от молекул альдегида к электроду.

По нашему мнению, этот переход электронов составляет первую стадию электроокисления ацетальдегида, в результате чего образуются положительно заряженные молекулярные ионы. Являясь неустойчивыми, они вступают во взаимодействие с молекулами воды, отрывающими от них протоны. Такой процесс вполне вероятен, потому что связь протона

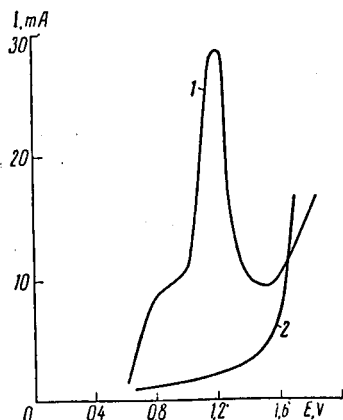


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления ацетальдегида в 1 N H₂SO₄ при отсутствии перемешивания: 1 — на активном электроде; 2 — на малоактивном электроде

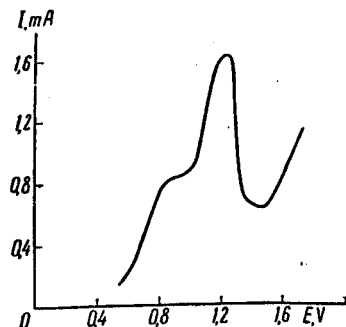
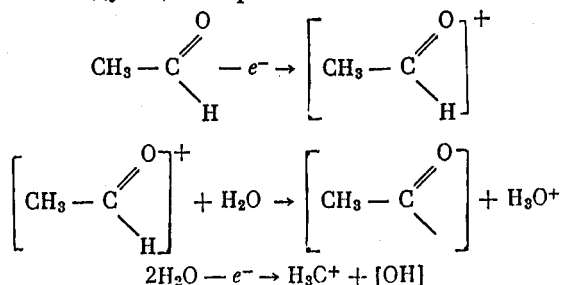


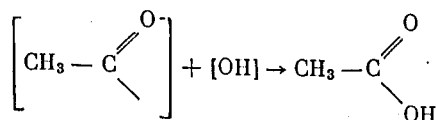
Рис. 2. Поляризационные кривые окисления ацетальдегида в 1 N H₂SO₄ на вращающемся платинированном диске

в молекулярном ионе безусловно ослаблена, и энергия гидратации достаточна для их отрыва. Протекание указанных двух стадий приводит к образованию радикалов [CH₃CO].

Естественно предположить, что в дальнейшем эти радикалы будут взаимодействовать с радикалами [OH] (появляющимися в результате разряда молекул воды), так как в указанных условиях это наиболее прямой путь в образовании уксусной кислоты. Однако разряд молекул воды, обычно начинающийся уже при потенциале 0,7 V, в данном случае начинается несколько позже, поскольку в присутствии органического вещества перенапряжение этого процесса повышается. Поэтому радикалы [CH₃CO] накапливаются на поверхности и вызывают замедление скорости, о чем можно судить по некоторой задержке на поляризационной кривой при потенциале 0,8—0,9 V. Лишь только после достижения потенциала 1V, когда начинается разряд молекул воды, скорость электроокисления возрастает, и кривая поднимается резко вверх.

Схема электроокисления ацетальдегида в уксусную кислоту может быть представлена следующим образом:





Необходимо отметить, что в литературе уже высказывалось мнение, согласно которому электролитическое окисление ряда веществ, в том числе и неионизированных, протекает с участием радикалов. Однако при этом считается, что образующиеся радикалы обязательно должны распадаться или же димеризоваться, в результате чего наблюдается появление, например, таких газов, как метан, этан и водород, при электроокислении спиртов, а также CO и CO₂ при электроокислении альдегидов. Наряду с этим предполагается, что электролиз начинается с разряда на электроде анионов, образующихся в результате диссоциации:

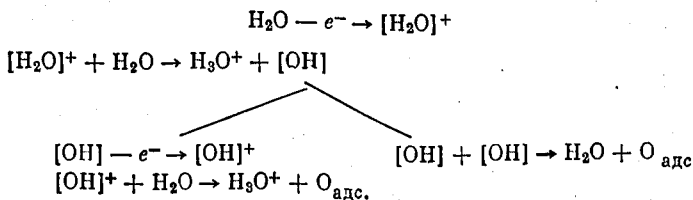


Таких взглядов на электроокисление спиртов и альдегидов, в частности, придерживаются Мюллер и Леб [2].

Наши представления о сущности электроокисления неионизированных соединений несколько отличаются от вышеизложенных, так как основываются на предположении, что электролиз начинается с разряда катионов, образовавшихся в результате непосредственного перехода электронов от нейтральных молекул к электроду*.

Кроме того, по нашему мнению, образующиеся радикалы необязательно должны взаимодействовать между собой, как это обычно происходит в объеме. Образовываясь на поверхности электрода, они могут подвергаться дальнейшему электролизу с получением устойчивого продукта (ацетальдегида в случае электроокисления этилового спирта) или взаимодействовать с радикалами [OH], как это, по-видимому, имеет место при электролитическом окислении ацетальдегида. В этом случае выделение газов может не происходить, и мы действительно их не обнаружили ни в случае этилового спирта, ни в случае ацетальдегида.

Интересно будет отметить, что электроокисление ацетальдегида в принципе протекает аналогично разряду молекул воды, механизм которого можно представить следующей схемой:



Как указывалось выше, скорость электроокисления ацетальдегида резко возрастает с того момента, когда на электроде появляются радикалы [OH]. В то же время, по мере увеличения анодного потенциала, возрастает и скорость разряда молекул воды, что приводит к увеличению концентрации [OH] на поверхности электрода. При достаточной concentra-

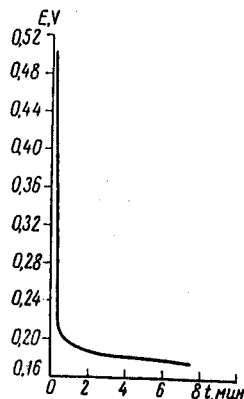


Рис. 3. Кривая изменения потенциала во времени при введении ацетальдегида на дегазированную поверхность платины

* Диссоциация $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}^+$, по-видимому, не имеет места, так как она будет полностью подавлена в присутствии сильных кислот.

ции $[\text{OH}]$, наряду с процессом $[\text{CH}_3\text{CO}] + [\text{OH}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ начинается электролиз радикалов $[\text{OH}]$, а также непосредственное взаимодействие этих радикалов между собой. Последние два процесса приводят к появлению адсорбированного кислорода, и поскольку при этом наблюдается спад силы поляризующего тока, необходимо принять положение об относительно малой реакционной способности адсорбированного кислорода и его тормозящем действии на обмен электронами между молекулами альдегида и электродом.

Малая реакционная способность кислорода, в частности, для данного случая объясняется и невозможностью получения уксусной кислоты за счет реакции $[\text{CH}_3\text{CO}] + \text{O}_{\text{адс}}$.

Наличие на поверхности электрода в момент спада адсорбированного кислорода может быть доказано прямыми опытами.

Так, если на отравленном ртутью электроде проводить электроокисление ацетальдегида, то видимое почернение поверхности, связанное с окислением ртути, в точности соответствует началу спада силы тока. Кроме того, отключение тока в различных частях нисходящей ветви поляризационной кривой показывает, что потенциал электрода при этом сохраняет некоторое время значение, характерное для окисленной платины. Таким образом электроокисление ацетальдегида протекает по электронно-радикальному механизму, и появление на электроде адсорбированного кислорода не только не способствует процессу, но даже приводит к уменьшению его скорости, что на поляризационной кривой отражается в виде спада силы тока.

Однако довольно часто поляризационные кривые окисления ацетальдегида имеют форму, несколько отличную от приведенных выше. Так, на рис. 1 отражена поляризационная кривая, полученная в условиях, когда электроокисление ацетальдегида в достаточно большом интервале потенциала протекает с крайне незначительной скоростью. Как следует из рисунка, в этом случае заметное электроокисление начинается лишь при потенциале 1,5 В, и спада силы тока при этом не наблюдается. Оказывается, форма поляризационных кривых окисления ацетальдегида в значительной степени зависит от активности электрода. Такую чувствительность ацетальдегида к состоянию поверхности электрода мы объясняем, исходя из того, что в электроокислении принимают участие радикалы $[\text{OH}]$.

На малоактивных электродах перенапряжение разряда молекул воды повышено, вследствие чего образование радикалов $[\text{OH}]$ происходит при высоком анодном значении потенциала (в нашем случае при 1,4–1,5 В).

На электродах средней активности перенапряжение разряда молекул воды мало, и появление радикалов $[\text{OH}]$ может иметь место при более высоких катодных потенциалах (при потенциале 1В). В связи с этим уместно будет отметить, что в ряде случаев предварительная анодная и катодная обработка приводит к заметному увеличению скорости электроокисления ацетальдегида*, вероятно, вследствие значительного снижения перенапряжения.

В свете этих представлений становится понятным, почему анализ продуктов электролиза этилового спирта в одних случаях показывает 100%-ный выход ацетальдегида только до потенциала 1В [3], а в других — вплоть до потенциала 1,4 В [2]. По-видимому, в последнем случае электрод характеризовался высоким значением перенапряжения разряда молекул воды, и вследствие этого дальнейшее окисление образовавшегося ацетальдегида начиналось лишь при потенциале 1,4 В.

Из приведенного материала следует, что ацетальдегид очень чувствителен к состоянию поверхности, и в зависимости от способа приготовления электрода, а также от предварительной его обработки, можно получать

* Однако такая активация оказывается временной, и последовательное проведение серии опытов приводит к восстановлению первоначальной активности.

поляризационные кривые той или иной формы. В то же время такая чувствительность ацетальдегида к состоянию поверхности электрода, безусловно, будет сказываться на форме поляризационной кривой окисления этилового спирта, поскольку при электроокислении последнего ацетальдегид образуется как промежуточная форма.

Выводы

1. Электроокисление ацетальдегида в уксусную кислоту протекает по электронно-радикальному механизму.
2. Форма поляризационных кривых окисления ацетальдегида может быть различной в зависимости от состояния и предварительной обработки поверхности.
3. В случае, если поляризационная кривая окисления ацетальдегида проходит через максимум, то наблюдающийся спад тока связан с появлением на электроде адсорбированного кислорода.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химия, 31, 2428, 1957.
2. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеоретиздат, 1937.
3. Глестон, Введение в электрохимию, 1951.

MECHANISM OF ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS ON PLATINUM.

II. ON THE MECHANISM OF ELECTROOXIDATION OF ACETALDEHYDE

G. A. Bogdanovskii and A. I. Shlygin (Moscow)

S u m m a r y

The electrooxidation of acetaldehyde to acetic acid proceeds in accordance with the electron-radical mechanism. The shape of the polarization curves for the oxidation of acetaldehyde may vary depending upon the state and preliminary treatment of the surface.

Provided the polarization curve for the oxidation of acetaldehyde passes through a maximum, the drop in current observed is connected with the appearance of adsorbed oxygen on the electrode.